

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ, ФОРМИРУЕМЫХ МИКРОДУГОВЫМ ОКСИДИРОВАНИЕМ

Рассматривается механизм формирования покрытий микродуговым оксидированием. Даны подробные сведения о влиянии химического состава электролита на коррозионную стойкость покрытий. Представлены данные о коррозионной стойкости защитных покрытий на изделиях специального назначения.

Алюминий и его сплавы, отличаясь многими ценными технологическими и эксплуатационными качествами (малая плотность, высокие тепло- и электропроводность), занимают особое место среди применяемых в промышленности материалов. Научно-технический прогресс способствует расширению областей их использования, особенно с нанесенными на них оксидными покрытиями, благодаря чему успешно решается вопрос защиты изделий от коррозии, механического износа, нежелательного воздействия внешних тепловых потоков, их декоративной отделки. Ядерная физика, авиация, космическая техника, судостроение и автомобилестроение, архитектура, строительство, медицина, производство товаров массового спроса – вот далеко не полный перечень областей применения продукции из алюминиевых сплавов с оксидным покрытием, полученных как традиционным анодированием, так и по технологии микродугового оксидирования (МДО). Надежно служит оно в качестве тепло- и электроизоляции, антипригарных, антикоррозионных покрытий, катализаторов, фильтров для вирусов, датчиков во влагомерах, окон и подложек в камерах рассеивания.

Алюминий и его сплавы в естественных условиях покрыты оксидной пленкой толщиной порядка 4...5 нм. Эта пленка сообщает металлу некоторую пассивность, однако вследствие малой толщины, высокой пористости и низкой механической прочности она не в состоянии обеспечить надежную защиту основы от внешних неблагоприятных воздействий. Этот недостаток может быть в той или иной мере устранен созданием на поверхности алюминия искусственных оксидных пленок значительной толщины методом МДО.

В данной работе были поставлены эксперименты, направленные на установление влияния химического состава электролита на коррозионную стойкость покрытий. Исследования проводили на сплаве АМгЗ. В качестве электролитов использовали 3 раствора на основе технического жидкого стекла ($n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$) с концентрацией до 150 г/л. Помимо жидкого стекла, в растворы вводили фосфат натрия (Na_3PO_4) до 100 г/л, гидроксид калия (КОН) до 20 г/л, метаалюминат натрия (NaAlO_2) до 20 г/л, комплексные соединения циркония (Zr^{4+}) и титана (Ti^{4+}). Плотность тока составляла 25...30 А/дм², время оксидирования до 90 мин. За это время на образцах формировались покрытия толщиной 250...450 мкм с пористостью до 20%. Определение толщины оксидного слоя на образцах проводили прямым измерением на поперечных шлифах на металлографическом микроскопе МИМ-8, а также с помощью окулярмикрометра. Для исследований были отобраны образцы, толщина покрытия которых составляла 250 мкм, пористость 10...12%.

Испытания коррозионной стойкости проводили в следующих растворах:

1. Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$) 3 г/л, соляная кислота (HCl, плотность 1,19 г/см³) 25 мл, вода 75 мл.
2. Хлорид натрия (NaCl) 25 г/л, уксусная кислота (CH_3COOH) ледяная 15 мл/л, перекись водорода 30 % (H_2O_2) 3 мл/л, вода до 1 л.
3. Гидроксид натрия (NaOH) 5 г/л.

Коррозионные испытания проводили в определенных, искусственно созданных лабораторных условиях. Испытания состояли собственно из эксперимента и его оценки. При этом длительность эксперимента составляла 600 часов для растворов № 2, 3 и 100 часов для раствора № 1. Для достоверности результатов в каждой точке испытания проводили на трех образцах. Образцы, представляющие собой пластины размером 20×30 мм и толщиной 1 мм, помещались в емкость с коррозионной средой, выдерживались в течение указанного времени, после чего промывались водой, просушивались и проходили стадию оценки результатов коррозионных испытаний.

Согласно указанной в работе [6] методике, проводили расчет скорости коррозии, предварительно измерив массу образцов до и после испытаний, определив тем самым коррозионные потери. В таблице 1 представлены значения скорости коррозии покрытий для различных коррозионных сред.

Таблица 1
Значения скорости коррозии покрытий в различных коррозионных средах

№ испытательного раствора	Потеря массы после испытаний, г · м ² · ч		
	Раствор № 1 (силикатный)	Раствор № 2 (с комплексом циркония (Zr^{4+}))	Раствор № 3 (с комплексом титана (Ti^{4+}))
1	0,018	0,010	0,011
2	0,007	0,001	0,002
3	0,009	0,005	0,007

Как видно из таблицы 1, скорость коррозии образцов, подвергнутых МДО, уменьшается в 20...40 раз по сравнению с анодированными и эматализированными образцами [2], что указывает на то, что использование оксидных покрытий в качестве защиты металла основы от неблагоприятного влияния окружающей среды является весьма эффективным и перспективным. Это связано с образованием в покрытии пассивирующих слоев бемита, байерита, диоксида кремния, комплексных соединений циркония и титана с материалом основы.

Кроме того, проведены исследования коррозионной стойкости сплава АМг3 в морской воде, 3% и 5% растворах лимонной и уксусной кислот на образцах с оксидными слоями толщиной до 10 мкм, полученными оксидированием в растворе щавелевой кислоты.

Коррозионные испытания проводили в лабораторных условиях. При этом длительность эксперимента составляла 500 часов.

На рисунке 1 представлены зависимости скорости коррозии от толщины оксида для различных коррозионных сред. Как видно из графиков, скорость коррозии существенно уменьшается с увеличением толщины оксида и

замедляется при толщине 2...4 мкм, оставаясь в дальнейшем практически неизменной при увеличении толщины оксидного слоя.

Следует отметить, что скорость коррозии образцов, подвергнутых оксидированию, уменьшается в 2...4 раза.

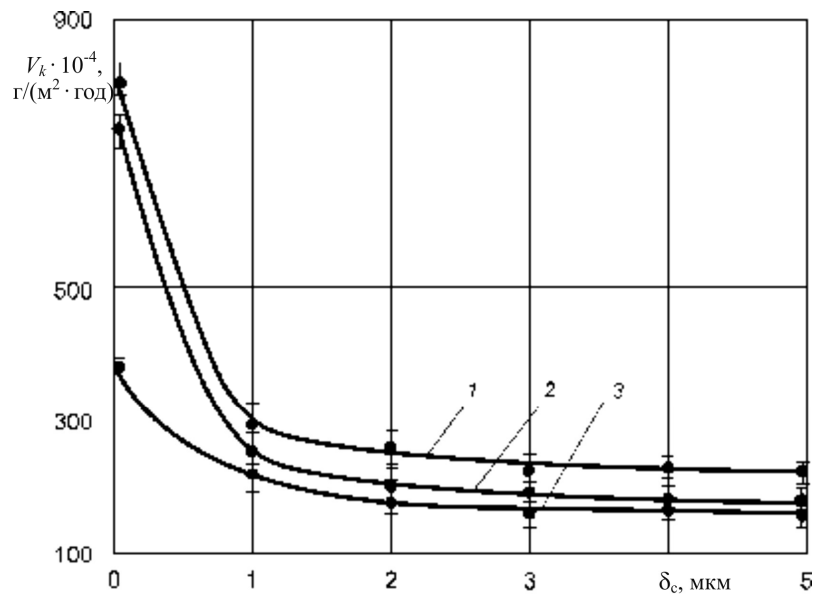


Рис. 1 Зависимость скорости коррозии от толщины оксида:
1 – в растворе лимонной кислоты; 2 – в морской воде;
3 – в растворе уксусной кислоты

Кроме того, проводили серию испытаний по установлению возможности применения технологии оксидирования для получения коррозионно-стойких защитных оксидных покрытий на изделиях специального назначения взамен применяемых, а также использования оксидного слоя в качестве основы для улучшения адгезии материала основы с лакокрасочными покрытиями.

Испытаниям подвергались промышленные образцы, изготовленные из сплавов АМг3 и АК4, представленные на рисунках 2, 3.



Рис. 2 Деталь электромеханического запирающего устройства, обработанная МДО

Проводимые испытания соответствовали условиям эксплуатации аппаратуры исполнения 1.4.1 (УХЛ) (аппаратура стационарная, предназначенная для работы на открытом воздухе) по ОСТ В95 2446-84.

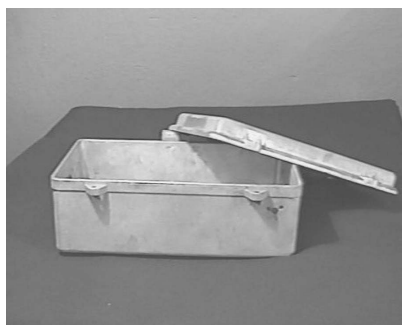


Рис. 3 Корпус устройства для охраны периметра, обработанный МДО

Испытания проводились по методам ОСТ 95 2548-80 и включали в себя:

- синусоидальную вибрацию с амплитудой ускорения $19,2 \text{ м/с}^2$ при частоте 25 Гц в течение 30 минут;
- атмосферные конденсированные осадки (роса, иней);
- атмосферные выпадаемые осадки (дождь);
- динамическую пыль (песок);
- воздействие температуры ($-50...+60^\circ\text{C}$);
- морской (соляной) туман.

Детали электромеханических запирающих устройств специального назначения (рис. 2) обрабатывали оксидированием в растворе щавелевой кислоты с целью получения на поверхности износостойкого и антикоррозионного оксидного слоя.

Изделие коробчатой формы (рис. 3) используется в качестве сохраняющего контейнера и предназначено для изоляции содержимого (стационарной аппаратуры) от внешнего атмосферного воздействия.

Применение технологии оксидирования позволило в значительной степени повысить ресурс указанных изделий.

Оксидированием (с целью получения тонкого (4...6 мкм) оксидного подслоя для лакокрасочного покрытия взамен используемого грунтования поверхности) обрабатывали корпусную деталь изделия «Уран-М», применяемого в системах охраны периметра и предназначенного для изоляции содержимого от неблагоприятного влияния атмосферы (влаги, температура, пыль), а также для защиты от внешнего механического воздействия. С целью замедления процесса коррозии на предварительно грунтованную поверхность изделия наносили защитное порошковое покрытие.

В результате применение технологии оксидирования за счет замены традиционно используемого грунтования поверхности позволило снизить затраты на производство указанного изделия на 16,8%.

Кроме того, использование оксидного слоя позволило значительно увеличить степень адгезии наружного покрытия с материалом корпуса, показав тем самым преимущество использования оксидных покрытий взамен традиционных в качестве предварительной обработки изделий из алюминиевого сплава перед нанесением защитного лакокрасочного покрытия.

Также были проведены исследования по возможности использования оксидных покрытий в качестве коррозионно-стойких взамен применяемых лакокрасочных. С этой целью в качестве исследуемого образца был выбран замок специальной конструкции, входящий в систему охраны периметра, из-

готовленный из алюминиевого сплава АМгЗ, способный выдерживать повышенные механические внешние нагрузки.

Обработку замков производили в щавелевокислом электролите на режимах, обеспечивающих получение твердых, плотных оксидных покрытий максимально возможной толщины. Для конкретного случая толщина оксидного покрытия составила 35...40 мкм.

Результаты испытаний показали перспективность использования оксидных покрытий в качестве коррозионно-стойких. В итоге срок службы изделий увеличился с 10 до 14 лет.

Таким образом, установлена возможность применения МДО как эффективного средства защиты изделий от коррозии.

Тем не менее, вопрос о возможности применения технологии оксидирования как эффективного средства от коррозии для широкого круга сплавов и других агрессивных сред требует проведения дальнейших научно-практических исследований.

Список литературы

1. **Тимошенко, А. В.** Исследование свойств оксидных покрытий, сформированных на алюминиевых сплавах методом микродугового оксидирования / А. В. Тимошенко, Б. К. Опара // Анод-88 : материалы республ. научно-технической конференции. – Казань, 1988. – С. 43–45.
2. **Аверьянов, Е. Е.** Справочник по анодированию / Е. Е. Аверьянов. – М. : Машиностроение, 1988. – С. 7–15.
3. **Скачков, В. С.** Изменение химического состава щелочных сред, используемых для микродугового оксидирования алюминиевых сплавов / В. С. Скачков, О. Е. Чуфистов, И. А. Казанцев // Современные материалы и технологии– 2002 : сборник статей Международной научно-технической конференции. – Пенза, 2002. – С. 231–233.
4. **Черкинский, Ю. С.** Химия полимерных неорганических вяжущих веществ / Ю. С. Черкинский. – Л. : Химия, 1967. – С. 78–83.
5. **Черненко, В. И.** Получение покрытий анодно-искровым электролизом / В. И. Черненко, Л. А. Снежко, И. И. Папанова. – Л. : Химия, 1991. – 126 с.
6. Испытание материалов : справочник / под ред. Х. Блюменауэра ; пер. с нем. – М. : Металлургия, 1979. – 448 с.